

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008286946

WPI Acc No: 1990-173947/*199023*

XRAM Acc No: C90-075658

XRPX Acc No: N90-135000

Photoreceptor for electrophotography - has rough hydrogenated amorphous silicon or carbon photoconductive layer coated with binder and lubricant layers

Patent Assignee: HITACHI CHEM CO LTD (HITB); HITACHI LTD (HITA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2111962	A	19900424	JP 88264093	A	19881021	199023 B

Priority Applications (No Type Date): JP 88264093 A 19881021

Abstract (Basic): JP 2111962 A

The photoreceptor has (A) a photoconductive layer on (B) conductive supporting base. The photoconductive layer is a rough-surfaced layer composed of hydrogenated amorphous silicon (or hydrogenated amorphous carbon). The photoconductive layer is coated with organic binder layer and surface-protective lubricant-layer having perfluoro-poly-oxyalkyl (or perfluoro-polyoxyalkylene) backbone.

Pref. overall film thickness of the organic binder layer and the surface-protective lubricant layer is 10-300 nm. Instead of forming an extra layer, surface-protective lubricant having non-fluorochemical segment and the fluorochemical segment may be incorporated in the organic binder layer.

USE/ADVANTAGE - By coating the amorphous-silicon-based photoconductive layer of the photoreceptor with the surface-protective layer contg. the fluorochemical lubricant, moisture resistance of the photoreceptor is improved without affecting its abrasion resistance.

(6pp Dwg.No.0/0)ing

Title Terms: PHOTORECEIVER; ELECTROPHOTOGRAPHIC; ROUGH; HYDROGENATION; AMORPHOUS; SILICON; CARBON; PHOTOCONDUCTIVE; LAYER; COATING; BIND; LUBRICATE; LAYER

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Additional): G03G-005/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A10-E08; A12-L05D; G06-A08; G06-F07; G06-H17

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A2; S06-A01B

Plasdoc Codes (KS): 0210 0231 1279 3251 2654 2657 2658 2726 2729 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 04- 062 064 147 443 445 477 53& 532 533 535 575 596 597 598 599
609 658 659 725

Derwent Registry Numbers: 1520-U

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-111962

⑬ Int. Cl.⁸
G 03 G 5/08

識別記号
3 0 9

庁内整理番号
7381-2H

⑭ 公開 平成2年(1990)4月24日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真感光体

⑯ 特 願 昭63-264093

⑰ 出 願 昭63(1988)10月21日

⑱ 発 明 者 小 沼 重 春 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑲ 発 明 者 石 川 文 紀 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
⑳ 発 明 者 若 木 政 利 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研
究所内
㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
㉒ 出 願 人 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
㉓ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電子写真感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性基板上に感光性を有する電子写真感光体において、前記感光性が表面に凹凸を有する水素化アモルファスシリコン系材料又は水素化アモルファスカーボン系材料の層から成り、該感光性の表面には有機バインダー層とパーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループを骨格とする表面保護潤滑層が形成されていることを特徴とする電子写真感光体。

2. 導電性基板の表面に凹凸が形成されており、該基板上的水素化アモルファスシリコン系材料又は水素化アモルファスカーボン系材料の層からなる感光性の表面は、前記導電性基板表面の凹凸に沿って凹凸が形成されており、該感光性の表面には有機高分子フィルムによるバインダー層が形成されており、前記バインダー層には

パーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループと非フッ素含有グループを結合した構造の潤滑剤が含有されており、該潤滑剤は非フッ素含有グループがバインダー層中に固定され、パーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループがバインダー層表面に選択的に析出して表面保護潤滑層を形成していることを特徴とする電子写真感光体。

3. 前記感光性は、水素化アモルファスシリコン系材料の層が $a-Si:H$ 、 $a-SiC:H$ 、 $a-SiC:H$ 、 $a-SiO_2:H$ 、 $a-SiO_2:H$ 、 $a-SiN:H$ より成る群から選ばれた一種又は二種以上の層から成り、水素化アモルファスカーボン系材料の層が $a-C:H$ 、 $a-C:H:F$ から選ばれた一種以上の層から成り、また、該感光性の表面層が $a-SiC:H$ 、 $a-SiN:H$ 、 $a-C:H$ 、 $a-C:H:F$ より成る群から選ばれた一種又は二種以上の層から成ることを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真感光体。

わけて10〜300nmであることを特徴とする請求項1、2又は4記載の電子写真感光体。

6. 凹凸を有する感光層表面上に、パーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループと非フッ素含有グループを結合した構造の潤滑剤を含有した有機高分子バインダー層を形成してのち、熱処理することを特徴とする請求項1又は2記載の電子写真感光体の製造方法。

5 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子写真感光体に係り、特に高湿下で印刷しても良好な画像を形成させるのに好適な水素化アモルファスシリコン系感光体に関する。

〔従来の技術〕

0848号公報に記載されているように熱可塑性樹脂膜を設ける方法がある。しかし、上記方法では耐湿性と電子写真感光体の表面保護層として要求される他の特性即ち耐摩耗性、クリーニング性が必ずしも並立しないという問題があり、特にフッ素系材料を表面保護剤に用いる場合には、耐湿性が大きく向上するものの耐摩耗性及びクリーニング性が著しく劣化すると云う欠点があつた。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術では電子写真感光体の表面保護層として要求される耐湿性、耐摩耗性及びクリーニング性の各々の特性を満足するには至らず、印字プロセスの繰り返し後に高湿化で画像流れが発生し、 α -Si:H感光体の欠点を十分に克服できないという問題があつた。

本発明の目的は、電子写真感光体において、耐湿性、耐摩耗性及びクリーニング性に優れた表面保護層を設けることにより、繰り返し使用しても変質しない長寿命の感光体を提供することにある。
〔課題を解決するための手段〕

小さく、耐摩耗性に劣るなどの欠点を有している。

とれに対し水素化アモルファスシリコン(α -Si:H)

系感光体は硬度が高く、耐摩耗性に優れていることから長寿命の電子写真感光体として期待されている。しかしながら α -Si:H感光体には耐湿性に劣るという欠点がある。このため、 α -SiC:Hなどを表面保護層として設けることが一般的となつてはいるが十分とは云えない。

電子写真の印字プロセスにおいては、コロナ放電による帯電プロセスが存在するため、印字プロセスの繰り返しにより表面保護層が酸化し耐湿性が劣化する。このような耐湿性の劣化を防止するため、例えば特願昭61-22361号明細書に記載されているように α -C:H:F膜、あるいは特開昭55-142352号、特開昭55-7

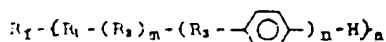
本発明者らは、鋭意研究の結果、上記目的は、感光層表面に凹凸を有する α -Si:H系感光体の最表面に、有機高分子バインダー層と有機フッ素系の表面保護潤滑層とを順次形成することにより達成されることを見い出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、導電性基板上に感光層を有する電子写真感光体において、前記感光層が表面に凹凸を有する水素化アモルファスシリコン系材料又は水素化アモルファスカーボン系材料の層から成り、該感光層の表面には有機高分子バインダー層とパーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループを骨格とする表面保護潤滑層が形成されていることを特徴とする電子写真感光体に関し、また、導電性基板の表面に凹凸が形成されており、該基板上の水素化アモルファスシリコン系材料又は水素化アモルファスカーボン系材料の層からなる感光層の表面は、前記導電性基板表面の凹凸に沿つて凹凸が形成されており、該感光層の表面には有機高分子フィルムによるバインダー層が形成され

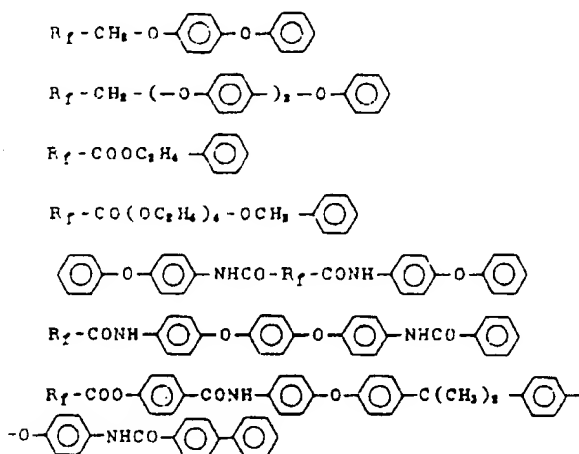
てあり、前記バインダー層にはパーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループと非フッ素含有グループを結合した構造の潤滑剤が含有されており、該潤滑剤は非フッ素含有グループがバインダー層中に固定され、パーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループがバインダー層表面に選択的に析出して表面保護潤滑層を形成していることを特徴とする電子写真感光体に關する。

前記潤滑剤の非フッ素含有グループはバインダー層中に埋込固定されることにより、コロナ照射後の耐湿性に優れ、耐摩耗性、クリーニング性にも優れる電子写真感光体を實現できる。

本発明に用いる潤滑剤は下記一般式



(式中 R_f はパーフルオロ化ポリオキシアルキル基、又はパーフルオロ化ポリオキシアルキレン基、



(式中、 R_f パーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループ)

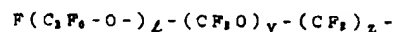
本発明に用いる有機高分子バインダーは特に限定されないが、硬化後少なくとも一部架橋していることが必要である。a-Si:H 感光体の場合、硬化温度が過高になると感光剤中の水分が脱離し、光導電性などの電子写真特性が低下するため、バ

R_1 は直接結合または、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、

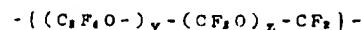
R_2 は炭数 2~3 のオキシアルキレン基、 R_3 は直接結合または $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、

$-OCxH_x-$ 、 $-C(CH_3)_3-$ で繰り返すことに違つていても良い。 a は 1 又は 2 の整数、 m は 0 以上の整数、 n は 1 以上の整数、 x は 1 または 2 の整数) で表わされる化合物である。

前記 R_f が、パーフルオロ化ポリオキシアルキルグループの場合は下記一般式



パーフルオロ化ポリオキシアルキレングループの場合は下記一般式



(式中 L 、 Y 、 Z は 1 以上の整数、望ましくは L は 5 以上、 Y は 10~25、 Z は 10~56) で示されるものである。これらのフッ素化合物の例はデュポン社から市販されているクライツクス 143 あるいはモンテフルオス社のホンプリン Y、ホンプリン Z などがある。

前記潤滑剤の具体的な例としては

ンダーとしては 300℃ 以下望ましくは 250℃ 以下で硬化するものが好適である。

次に a-Si:H 感光体表面にバインダー層、表面保護潤滑層を形成する方法の代表例を示す。パーフルオロポリオキシアルキルグループ又はパーフルオロポリオキシアルキレングループをもつ構造の潤滑剤と適当な公知の三次元硬化型バインダー剤あるいは架橋性のバインダー剤とを、これらが良く溶解する有機溶剤、例えばメチルエチルケトンと酢酸ブチルセルソルブ、フロンソルベントの混合したものに溶解する。その後、この溶液の液を感光剤表面に形成する。形成の方法は浸漬法、回転塗布法など適宜選んで良い。その後、80~120℃ で 0.5~2 h 程度の熱処理を施し溶剤を蒸発させる。この段階でパーフルオロオキシアルキル基はバインダーとの親和性が小さいため、バインダー層表面に選択的に析出し、表面保護潤滑層を形成する。非フッ素含有グループはバインダー層中に埋込固定される。次いで 180~300℃ の温度範囲内で 1~3 h の熱処理を行うことにより、バ

インダー層の架橋が促進されてバインダー中への非フッ素グループの固定がより強固なものになると共に、表面保護潤滑層の形成も完成する。

バインダー層と表面保護潤滑層の厚さは、厚過ぎると電子写真特性の内残留電位を増大させるなど好ましくなく、通常は両者合せて10nm~300nmが用いられ、特に100nm以下が望ましい。膜厚100nm以下では上述の有機高分子層を形成しても、感光電性、帯電特性などに何ら影響を及ぼすことはない。

また、表面保護潤滑層は、感光層の露出部に対する該表面保護潤滑層の露出部の露出面積比が1以上とするのがよい。

本発明において、感光層としては、公知の水素化アモルファスシリコン系の感光体が使用できるが、具体的には水素化アモルファスシリコン系材料の層は、 $a-Si:H:B$ 、 $a-SiC:H:B$ 、 $a-SiC:H$ 、 $a-SiGe:H$ 、 $a-SiGe:H:B$ 、 $a-SiN:H$ より成る群から選ばれた一種又は二種以上の層から成り、水素化アモルファスカーボ

ン系材料の層は、 $a-C:H$ 、 $a-C:H:F$ の一種又は二種から成り、また、該感光層の表面層は、 $a-SiC:H$ 、 $a-SiN:H$ 、 $a-C:H$ 、 $a-C:H:F$ より成る群から選ばれた一種又は二種以上の層からなるものが用いられる。

そして、導電性基板の表面に凹凸を形成することにより、感光層にも同様の凹凸を形成し、基板表面と感光層の付着性をよくすることができる。
〔作用〕

本発明の電子写真感光体はパーフロロポリオキシアルキルグループ又はパーフロロポリオキシアルキレングループと非フッ素含有グループを結合した構造の潤滑剤を混合した塗料を作製し塗布することによつて、表面保護層を形成し、パーフロロポリオキシアルキルグループ又はパーフロロポリオキシアルキレングループが、表面保護層表面に選択的に析出して表面保護潤滑層となり、非フッ素グループはバインダー層中に埋込固定される。表面に析出するパーフロロポリオキシアルキルグループの膜度は、塗布液のバインダー膜度あるいは

は潤滑剤膜度によつて変動するが、最良の条件では表面保護潤滑層表面のフッ素被覆率はテフロンに比べ95/100、フッ素表面強度(XPS(X線光電子分光分析)によるフッ素強度分析の結果)は、テフロンに比べ強度比が3/4と高くなる。そのため耐湿性が大きく向上し、また、表面の摩擦係数が低下するため、耐摩耗性、耐クリーニング性が向上し、長寿命の電子写真感光体を得られる。

〔実施例〕

以下、本発明の一例を図1図により説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

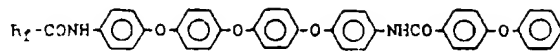
図1図は本発明による $a-Si:H$ 感光体の構造断面図を模式的に示した横断面図である。外径 $\phi 262 \times$ 長さ450mmのALドラム基体10表面に1 μm 以下0.1 μm 以上の凹凸を形成した。凹凸の深さは表面保護層13の全膜厚に依存し、膜厚にはその凹凸は0.5 μm が良い。また、基体表面を凹凸

化することによつて感光層101の付着性が増大し、剥離を防止する。

この基体上に代表例として $a-SiC:H:B$ のプロツキング層11を2 μm 、 $a-Si:H:B$ の電荷発生層12を30 μm 、 $a-SiC:H$ の表面保護層13を0.5 μm 成膜した。ここで、プロツキング層にはこの他に $a-SiC:H$ 、 $a-SiN:H$ 、電荷発生層12には炭素提高感度化をはかるため $a-SiGe:H$ 、表面保護層13には $a-SiN:H$ 、 $a-C:H$ 、 $a-C:H:F$ の一種又は二種以上の濃縮にしても良い。 $a-Si:H$ 感光層101の成膜はプラズマCVD装置により、高周波電力500W、放電圧力67Pa、基体温度250℃、反応ガス総流量600sccmの作製条件である。

次にこの感光体をプラズマCVD装置より取り出し、本発明になる有機表面保護層201を塗布した。塗布液として、メチルエチルケトン1300g、酢酸エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル130g、フロンソルベント65gを混ぜ合わせた溶剤に、エポキシ樹脂4.4g、フェノー

ル樹脂 30 重量部、トリエチルアンモニウムカリボート塩 0.4 重量部を混合し、化学構造式が



(式中 R_f は $F(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}-)_n-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ で n = 平均 1.4) で示される潤滑剤 23 を 0.4 重量部をさらに混合したものを作製した。この溶液に上述の α -Si:H 感光体を浸漬して、表面に有機バインダー層を成膜した後 100°C 1 時間の予備加熱、 200°C 2 時間の加熱硬化を施して有機表面保護層 201 を完成した。成膜後の加熱により、有機バインダー層 21 の表面に潤滑剤のパーフルオロポリオキシアルキル基が配向析出し、表面保護潤滑層 22 が形成され有機バインダー層 21 中に潤滑剤の非フッ素含有グループが埋込固定される。

このようにして得た感光体をレーザービームプリンタに装填し恒温恒湿室内にて印字試験を行った。恒温恒湿室内の温度を 20°C から 25°C の範囲に、また、相対湿度を最低 80% まで変化させた。この時、画像流れは観察されず良好な印字性能が得

られた。

実施例 2

実施例 1 と同様にして α -Si:H 感光体を作製し、次いで実施例 1 の塗布液のうち、潤滑剤を第 1 表に示す 7 種類に変えて有機表面保護層を形成した。得られた感光体を実施例 1 と同様条件にて印字試験を行ったがいずれも画像流れは発生せず良好な印字性能を示すことを認めた。

第 1 表

NO	潤滑剤構造
1	$R_f-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$
2	$R_f-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$
3	$R_f-\text{COOC}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$
4	$R_f-\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4$
5	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-R_f-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$
6	$R_f-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4$
7	$R_f-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$

(式中 R_f は $F(\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2\text{O}-)_n-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ で n = 平均 1.4)

(発明の効果)

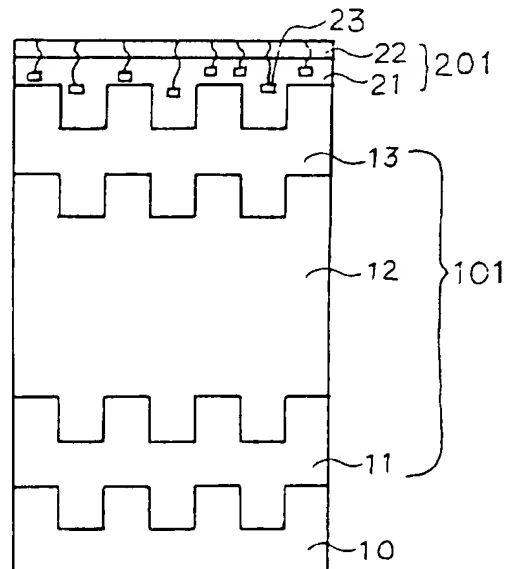
本発明によれば、本記載の有機バインダー層及び表面保護潤滑層を、感光体表面に凹凸を有する α -Si:H 感光体上に順次形成することにより、長期繰り返し使用において、耐湿性、クリーニング性、耐摩耗性に優れ、かつ感光体の剥離が防止された長寿命の電子写真感光体が実現できる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の一実施例である α -Si:H 感光体の断面図である。

- 10 …… 基体
- 11 …… プロテクト層
- 12 …… 電荷発生・搬送層
- 13 …… 表面保護層
- 101 …… α -Si:H 感光体
- 21 …… 有機バインダー層
- 22 …… 有機表面保護潤滑層
- 23 …… 潤滑剤
- 201 …… 有機表面保護層

第 1 図



第1頁の続き

⑫発明者	玉 橋	邦 裕	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑬発明者	華 園	雅 信	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑭発明者	庄 司	三 良	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑮発明者	中 川 路	孝 行	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑯発明者	伊 藤	豊	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑰発明者	小 松 崎	茂 樹	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研 究所内
⑱発明者	山 岸	智 明	茨城県日立市東町4丁目13番地1号 日立化成工業株式会 社山崎工場内